

## ⑫ 公開特許公報(A)

平4-150976

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>B 05 D 7/14  
7/24  
B 32 B 15/08

識別記号

3 0 2 Z  
V  
G

庁内整理番号

8720-4D  
8720-4D  
7148-4F

⑬ 公開 平成4年(1992)5月25日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全5頁)

⑭ 発明の名称 加工性、耐汚染性に優れた塗装鋼板

⑯ 特 願 平2-276908

⑰ 出 願 平2(1990)10月16日

⑱ 発 明 者 内 田 守 重 千葉県千葉市川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究本部内  
 ⑱ 発 明 者 津 川 俊 一 東京都千代田区内幸町2丁目2番3号 川崎製鉄株式会社東京本社内  
 ⑱ 発 明 者 栗 栖 孝 雄 東京都千代田区内幸町2丁目2番3号 川崎製鉄株式会社東京本社内  
 ⑲ 出 願 人 川崎製鉄株式会社 兵庫県神戸市中央区北本町通1丁目1番28号  
 ⑳ 代 理 人 弁理士 渡辺 望 稔 外1名

## 明 細 書

## 3. 発明の詳細な説明

## 1. 発明の名称

加工性、耐汚染性の優れた塗装鋼板

## 2. 特許請求の範囲

(1) 焼付け硬化型の被膜形成主要素として水酸基を有し、数平均分子量が20000～40000、ガラス転移点(T<sub>g</sub>)が10～50℃であるリニア型ポリエステル樹脂80～60重量部、メラミン系硬化樹脂20～40重量部をあわせて100重量部と、スルホン酸系硬化促進剤1～8重量部とを含有するビヒクルを、鋼板に塗布、焼付けて成る加工性、耐汚染性の優れた塗装鋼板。

(2) 前記リニア型ポリエステル樹脂の分子量分布は、1～3である請求項1記載の加工性、耐汚染性の優れた塗装鋼板。

## &lt;産業上の利用分野&gt;

本発明は、プレコート鋼板の基本性能である加工性、硬度の改善のみならず、家電製品等で要求される耐汚染性および耐薬品性の優れた塗膜を有するプレコート鋼板に関する。

## &lt;従来の技術&gt;

従来、家電製品等の塗装は鋼板を加工、成形した後、箱型形状で行われていたが、塗装ラインの合理化、生産性の向上、公害防止、作業環境改善等の諸問題を解決するために、平鋼板を塗装した後に加工、成形を行うプレコート塗装方式に移りつつある。このプレコート鋼板は、塗装後、複雑な形状に加工されるため、高い加工性が要求される。また、家電製品のなかでも冷蔵庫、洗濯機等には塗膜硬度、耐汚染性、耐薬品性などの性能も要求される。

一般に、高加工の塗料を塗装した鋼板では、

塗膜が柔らかいため擦り傷がつきやすく耐汚染性もきわめて劣り、ポストコート塗料のような高硬度、耐汚染性に優れた塗料を塗装した鋼板では加工性がきわめて劣り、ともにプレコート鋼板として要求される性能が得られない。加工性と高硬度、耐汚染性は相反する性能であり、これらの性能は塗膜の架橋密度に起因する。すなわち、架橋密度が高いと高硬度、耐汚染性が向上し、低いと加工性が向上する。

通常、高加工プレコート鋼板上塗り塗料としてはポリエステル系塗料が用いられているが、加工性と耐汚染性、塗膜硬度のバランスがとれないという欠点がある。現行のプレコート鋼板では、耐汚染性のある程度犠牲にした高加工性鋼板として使用されている。

#### < 発明が解決しようとする課題 >

しかしながら、ポリエステル塗料用の高分子ポリエステル樹脂の多くはリニア型ポリエステル樹脂であるため、硬化樹脂と硬化させた場合

するに至った。

すなわち、上記目的を達成するために本発明によれば、焼付け硬化型の被膜形成主要素として水酸基を有し、数平均分子量が20000～40000、ガラス転移点(T<sub>g</sub>)が10～50℃であるリニア型ポリエステル樹脂80～60重量部、メラミン系硬化樹脂20～40重量部をあわせて100重量部と、スルホン酸系硬化促進剤1～8重量部とを含有するビヒクルを、鋼板に塗布、焼付けて成る加工性、耐汚染性の優れた塗装鋼板が提供される。

ここで、前記リニア型ポリエステル樹脂の分子量分布は、1～3であるのが好ましい。

以下に本発明をさらに詳細に説明する。

本発明に用いるリニア型ポリエステル樹脂の原料となる芳香族ジカルボン酸成分としては、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタリンジカルボン酸等、あるいはそれらの低級アルキルエステル、酸無水物が挙げられ、これらの1種以上を使用することができる。脂肪族ジカル

に塗膜の架橋密度が低いので、加工性は良好であるが、耐汚染性は劣っている。

また、分子量分布の広いポリエステル樹脂を用いた場合、塗膜中の架橋反応に関与しない低分子ポリエステル樹脂が残存すると耐汚染性が著しく低下する。

本発明は、加工性が良好で、かつ耐汚染性に優れた塗装鋼板を提供することを目的としている。

#### < 課題を解決するための手段 >

本発明者らは、上に述べたような従来技術の問題点を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、被膜形成成分として焼付硬化型の被膜形成主要素であるポリエステル樹脂を、分子量が高く、かつ分子量分布の狭いリニア型ポリエステル樹脂、硬化樹脂としてメラミン系硬化樹脂、さらに自己縮合と硬化反応を促進する硬化促進剤を加えたものをビヒクルとして用いることにより、所期の目的が有利に達成される発明を完成

ボン酸成分としては、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、コハク酸、フマル酸、マレイン酸、ハイミック酸等があり、これらの低級アルキルエステル、酸無水物を用いても良く、これらの1種以上を使用することができる。

ジアルコールとしては、エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,4-シクロヘキサジメタノール、3-メチルペンタン-1,5-ジオール、1,4-ジシクロヘキサジメタール、キシレングリコール、水添ビスフェノールA等の脂肪族または芳香族ジアルコールの1種以上を使用することができる。

リニア型ポリエステル樹脂の数平均分子量(M<sub>n</sub>)は20000～40000とする。

数平均分子量(M<sub>n</sub>)が40000をこえると塗装性が悪くなる。また、20000未満で

は加工性と硬度のバランスをとるのに不十分である。

高分子ポリエステルは、分子量の異なる同族体の混合物であり、分子量分布の幅の広さを、重量平均分子量( $M_w$ ) / 数平均分子量( $M_n$ )で規定する。

分子量分布( $M_w / M_n$ )は1~3の範囲が好ましい。分子量分布( $M_w / M_n$ )が3を超えると低分子成分が混入するため耐汚染性が劣る。

また、ガラス転移点( $T_g$ )が10℃未満であると塗膜硬度が劣り耐傷つき性が劣化し、50℃を超になると加工性が著しく低下するため10~50℃の範囲が好ましい。

メラミン系硬化樹脂としてはメチル化メラミン、ブチル化メラミンを挙げることができ、その使用量は、ポリエステル樹脂の水酸基量にほぼ対応する官能基量と塗膜硬度を上げるための自己縮合に対応する官能基量が必要であり、20~40重量部の範囲である。これと前記

理は、180~300℃、0.5~3分程度の条件下に行うことが好ましい。

また基地鋼板としては、一般冷延鋼板はもとより、化成処理、めっき処理、さらにはプライマー処理を施したもののでも好適に用いることができる。

焼付け後の塗膜厚は、15~40 $\mu$ m程度とするのが望ましい。

なお、本発明において「数平均分子量」とはゲルパーミューションクロマトグラフィーを利用し、標準ポリエチレンの検量線を使用して測定したものである。

従来用いられていたポリエステル塗料では塗膜の架橋密度、塗膜硬度が低く、耐汚染性の劣る部分が存在するのに対して、本発明ではポリエステル樹脂の数平均分子量を高くして加工性を維持しつつ、硬化樹脂との未反応な低分子量のポリエステル樹脂をなくすため分子量分布を狭くし、かつ十分な硬化促進剤を添加することにより、硬化樹脂の自己縮合反応を促進して硬

リニア型ポリエステル樹脂をあわせて100重量部とする。

また、硬化反応と自己縮合反応を十分におこなわせるためにスルホン酸系硬化促進剤を1~8重量部添加する。この添加量が1重量部未満ではメラミン樹脂の自己縮合反応が未反応なものがあり耐汚染性が不十分となり、また、8重量部超では、表面光沢が低下するという不具合が生じる。使用するスルホン酸系硬化促進剤としてはパラトルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、メタンスルホン酸、ジノニルナフタレンジスルホン酸を挙げることができる。

上記の被膜形成主要素を上記の好適範囲で配合し、必要に応じて溶剤で希釈したプレコート鋼板用塗料を、基地鋼板の表面に塗布、焼付けて塗膜を形成させるわけであるが、その塗布に当たっては、ロールコーター法、カーテンフローコーター法およびバーコーター法など従来公知のいずれの方法も使用でき、また焼付け処

理樹脂の残存をなくすことによって架橋密度、塗膜表面の緻密性が上がり、耐汚染性が優れ、加工性とのバランスを改善することができる。

#### <実施例>

以下に、本発明を実施例に基づき具体的に説明する。

##### (実施例1)

板厚0.5mmの電気亜鉛めっき鋼板(めっき付着量は両面で20g/m<sup>2</sup>)に通常のりん酸亜鉛処理を施した後、下塗塗料としてエポキシ変性ポリエステル樹脂塗料を乾燥膜厚で5~7 $\mu$ mになるように塗布し、ついで最高到達板温210 $\pm$ 10℃、焼付け時間60秒の条件で塗装した後、上塗塗料として被膜形成主要素としてリニア型ポリエステル(数平均分子量 $M_n$ =35000、分子量分布 $M_w / M_n$ =1.5、ガラス転移点 $T_g$ =38℃)、メチル化メラミン樹脂、硬化促進剤(ドデシルベンゼンスルホン酸)、顔料として二酸化チタンをそれぞれ

表1に示すように配合、塗料化したポリエステル樹脂塗料を乾燥膜厚で15～20μmになるように塗布し、ついで最高到達板温が230±10℃、焼付け時間60秒の条件で塗装して塗装鋼板を作成した(本発明例1～5)。

得られた塗装鋼板について調べた塗膜評価の結果を表3に示す。

(比較例1～5)

被膜形成主要素であるリニア型ポリエステルとメラミン樹脂の混合比または硬化促進剤の添加量を本発明範囲外としたほかは実施例1と同様にして塗装鋼板を得た。表1に配合を示し、表4に塗膜評価の結果を示す。

(比較例6、7)

被膜形成主要素であるリニア型ポリエステルとして表2に示す数平均分子量、分子量分布、ガラス転移点のものをを用い、被膜形成主要素およびその他の添加物の量については実施例1の本発明例1と同様とし、実施例1と同様にして塗装鋼板を得た。表4に塗膜評価の結果を示

られず、耐汚染性も良好ではない(比較例1、2)。また、多すぎると加工性が劣る傾向になる(比較例3)。ポリエステル樹脂については、ガラス転移点が高いものは塗膜硬度が十分なものは得られない(比較例6)。また、ガラス転移点が高いものは加工性が低下する(比較例7)。分子量については、低いものは耐汚染性が劣る傾向がみられる(比較例7)。

す。

なお、塗膜評価は下記により行った。

鉛筆硬度：三菱鉛筆社製三菱ユニを用いて測定した。

加工性：供試材と同一厚み(T)の鋼板をn枚挟んで180°折り曲げを行いクラックを生じずに折り曲げのできた枚数で評価した。

耐汚染性：試験片上のマジックインキ跡を24時間後、エタノールで拭き取り、評価した。

評価：◎非常に優れる、○良好、

△やや劣る、×かなり劣る

表3から明らかなように、本発明のプレコート鋼板では硬度、高加工性を維持しつつ耐汚染性がきわめて向上しており、高加工性と耐汚染性の両方の性能を同時に満足していることがわかる。

ところが、比較例に示すように、メラミン樹脂が少ないものでは十分な塗膜硬度が得

表 1

	ポリエステル樹脂 (wt%)	メラミン樹脂 (wt%)	硬化促進剤 (wt%)	TiO <sub>2</sub> (wt%)
本発明例1	70	30	4	100
本発明例2	80	20	4	100
本発明例3	60	40	4	100
本発明例4	70	30	1	100
本発明例5	70	30	8	100
比較例1	95	5	4	100
比較例2	90	10	4	100
比較例3	50	50	4	100
比較例4	70	30	0.5	100
比較例5	70	30	10	100

表 2

	数平均分子量 M <sub>n</sub>	分子量分布 M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	ガラス転移点 T <sub>g</sub> (℃)
比較例6	15000	1.5	5
比較例7	8000	1.5	50

表 3

		本 発 明 例				
		1	2	3	4	5
塗膜性能	鉛筆硬度	H	H	H	H	H
	加工性	OT	OT	OT	OT	OT
	耐汚染性	◎	◎	◎	◎	◎

表 4

		比 較 例						
		1	2	3	4	5	6	7
塗膜性能	鉛筆硬度	HB	F	H	H	H	HB	H
	加工性	OT	OT	2T	OT	2T	OT	2T
	耐汚染性	×	△	○	×	◎	○	△

< 発 明 の 効 果 >

本発明は、以上説明したように構成されているので、本発明の塗装鋼板は、従来高加工プレコート鋼板において犠牲にしていた耐汚染性が良好になり、高加工性、耐傷つき性、耐汚染性のバランスのとれた優れたプレコート鋼板であり、家電製品等への適用についてはきわめて有効である。

特許出願人 川崎製鉄株式会社

代理人 弁理士 渡辺 望 稔

同 弁理士 三 和 晴 子



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**